

resultate ergeben. Der Thomasche Messer hat aber den Vorteil, daß er seine Messungen registrieren kann, was bei den anderen Messern bisher nicht möglich ist.

Der zur Messung des Stundendurchgangs bzw. des Durchgangs in der Zeiteinheit geschaffene Rotamesser ist von Böhnke¹⁵⁶⁾ und von A. Meyer¹⁵⁸⁾ beschrieben. Ähnliche Konstruktionen sind das Citoimeter Rabe und der Skalagasmesser¹⁵⁷⁾. Das charakteristische des Rotamessers ist, daß der Schwimmer bei Gasdurchgang rotiert, wodurch leicht ersichtlich ist, ob der Meißer funktioniert, während die beiden anderen Messer nicht rotierende Schwimmer haben.

Eine Verbesserung am nassen Gasmesser hat die Danubia A.-G.¹⁵⁸⁾ vorgenommen, die dazu dienen soll, das Niveau des Sperrwassers konstant zu halten. An der Trommel des Messers sind gewölbte Löffel befestigt, die bei jeder Trommeldrehung etwas Gas mitführen und es an der tiefsten Stelle der Drehung freigeben. Das Gas gelangt in einen Kasten, in den ein Behälter mit einem nach oben sich verjüngenden Rohr eingebaut ist. Das Gas sammelt sich in dem Behälter, bis es den Druck der überstehenden Wassersäule übersteigt, steigt im Rohr plötzlich hoch und reißt hierbei infolge der Injektorwirkung Wasser mit, das in das Sperrwasserhassassin gelangt. — Eine selbsttätige Trommelleerung mittels Saugheber, die in jede Kanüle eingehaust sind, beschreibt O. Schneider¹⁵⁹⁾.

Die Gasmesserkommission des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern berichtet¹⁶⁰⁾ über Meßversuche mit trockenen Gasmessern, die statt der Lederbälge eine aus Baumwollgewebe bestehende, mit reinem Leinöl imprägnierte Membran besaßen. Die Messungen, die auf einer Reihe von Gaswerken ausgeführt wurden, zeigten, trotzdem die Messer von der Gasmesserfabrik der amtlichen Prüfung unterzogen waren, stets ein Plus gegen die Vergleichsmesser. Die Kommission hat nachgewiesen, daß dieses Pluszeichen auf eine Schrumpfung der Membran durch Aufnahme von Feuchtigkeit zurückzuführen ist. Der Grund dieser erhöhten Hygroskopizität liegt nach Ansicht der Kommission lediglich in der Art, wie der verwendete Baumwollstoff gewebt ist.

Neu ist die oberirdische Verlegung von Gasleitungen. Schäfer¹⁶¹⁾ berichtet über eine solche, zu deren Anlage die „Oberschlesische Gaszentrale“ durch widrige Terrainverhältnisse gezwungen wurde. Der Rohrstrang ist in einzelne „Strecken“ geteilt, innerhalb derer die Rohre starr miteinander verbunden sind. Die Strecken selbst sind untereinander längsverschieblich verbunden, indem an den Stoßstellen zweier Strecken zwei-

¹⁵⁵⁾ J. d. Ver. Gas- und Wasserfachm. Österr.-Ung. **51**, 499—501 (1911); diese Z. **25**, 231 (1912).

¹⁵⁶⁾ Bill. Soc. ind. du Nord de la France **39**, 551—557 (1911); diese Z. **25** 125 (1912).

¹⁵⁷⁾ D. R. P. M. 453 860 u. 464 624.

¹⁵⁸⁾ J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. **54**, 749 (1911).

¹⁵⁹⁾ J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. **54**, 229 (1911).

¹⁶⁰⁾ Diese Z. **24**, 1824—1826 (1911).

¹⁶¹⁾ J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. **54**, 217 bis 219 (1911).

seitige Stopfhülsenmuffen angebracht sind, welche die halbe Längsverschiebung jeder Strecke aufzunehmen haben. Der Rohrstrang steht auf zweisäuligen Holzgerüsten. — Die Verlegung von Rohren im Bergbauteil ist mit großen Gasverlusten verbunden. Erstens wird bei Verbruch des Terrains jeder Rohrstrang in Mitleidenschaft gezogen, und zweitens verursacht der Abbau Spannungen im Erdreich, die auch auf nicht unmittelbar benachbarte Rohre ihre Wirkung ausüben. Zimmerman¹⁶²⁾ beschreibt eine Gummidichtung, die auch bei Verschiebungen im Erdhoden die Rohre gasdicht hält, und teilt auch seine Erfahrungen mit diesen Dichtungen mit. Schlegelmilch¹⁶³⁾ ermittelt Gasverluste im Bergbaugelände, indem er Wassertöpfe mit verschließbarer Scheidewand anwendet. Nach Schließen der Öffnung kann durch Einschalten eines Gasmessers der Gasverlust zahlenmäßig festgestellt werden.

Über Gasfernversorgung hielt E. Blum¹⁶⁴⁾ auf der Tagung des Vereins der Gas- und Wasserfachmänner einen großangelegten Vortrag, indem er einerseits bereits vorhandene Gaszentralen, ihr Arbeiten und ihre Rentabilität einer eingehenden Betrachtung unterzog, andererseits aber mit besonderem Bezug auf einen Vortrag Lürmanns¹⁶⁵⁾, den Konkurrenzkampf, den derzeit die städtischen Gaswerke mit den gasliefernden Zechenkokereien in den Industriegebieten auszufechten haben, seine Aufmerksamkeit zuwendete. Er kommt zu dem Schluß, daß moderne Werke das Gas zum gleichen Preis herstellen können wie die Zechenkokereien es an die Städte abgeben, daß aber die Städte bei Eigenerzeugung des Gases Einfluß auf die Gestaltung der Kokspreise behalten, was im Falle des Koksgasbezuges aufhört. — Beim Vergleich der Gaszentralen mit den elektrischen Zentralen findet er die wirtschaftliche Überlegenheit der ersteren.

(Schluß folgt.)

Fluoranalysen.

Von Dr. PAUL DRAWE (Görlitz).

(Eingeg. 29.4. 1912.)

Die Bestimmung des Fluors in den unlöslichen Fluoriden, als deren Vertreter der Flußpat angesehen werden kann, geschieht auf gewichtsanalytischem, maßanalytischem oder gasvolumetrischem Wege. Es genügt, als Autoren, die sich auf diesem Gebiete der Analyse Verdienste erworben haben, die Namen Berzelius, Fresenius, Friedheim, Penfield, Hauffe, Offermann und Hempt zu nennen, um die jedem Analytiker bekannten Methoden in Erinnerung zu bringen. Kein Chemiker wird indessen bestreiten, daß jede der gedachten Fluorbestimmungsmethoden ein großes Maß von Geschicklichkeit und praktischer Erfahrung bedarf, und daß trotzdem bei keiner der Methoden bisher unerklärliche Mißerfolge ausgeschlossen sind.

¹⁶²⁾ J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. **54**, 84—87 (1911).

¹⁶³⁾ J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. **54**, 1203 (1911).

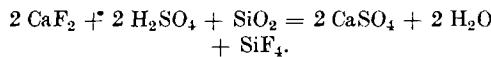
¹⁶⁴⁾ Diese Z. **24**, 1769—1770 (1911).

¹⁶⁵⁾ Stahl u. Eisen 1911, Heft 23.

Mit alleiniger Ausnahme der Methode von Berzelius, bei welcher bekanntlich das fein gepulverte Material unter Zusatz von Kieselsäure mit Natriumkaliumcarbonat geschmolzen und aufgeschlossen wird, beruhen sämtliche Methoden auf der Zersetzung der Fluoride mittels konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Kieselsäure unter Bildung von Fluorsilicium, das entweder gewogen, nach Fresenius, oder gemessen, nach HempeI, oder nach den anderen Autoren durch Auffangen in Wasser zersetzt wird, wobei sich Kieselfluorwasserstoffsäure bildet, die durch titrierte Lauge unter Zusatz von Phenolphthalein heiß scharf titriert werden kann.

Zu den Methoden, bei denen das Fluor als Fluorsilicium abgeschieden und auf die eine oder andere Weise bestimmt wird, möchte ich einige Bemerkungen machen, wodurch die Entwicklung und Gewinnung des Fluorsiliciums „quantitativer“ und leichter bewirkt und manche Mißerfolge aufgeklärt werden.

Die Zersetzung des Fluorids findet bekanntlich nach der folgenden Gleichung statt



Die erste Bedingung für das Gelingen der Analyse ist, daß jede Spur von Feuchtigkeit aus dem Zersetzungskolben und den Leitungen, durch die das Fluorsilicium geführt wird, beseitigt und während der Dauer der Analyse fern gehalten wird, weil das Gas sonst sofort in amorphe Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure zerfällt, wodurch ein Teil des Fluors der Bestimmung entzogen wird.

Aus der Reaktionsgleichung geht hervor, daß sich bei dem Prozeß selbst Wasser bildet, das die verlustbringende Wirkung auf das gleichzeitig entstehende Fluorsilicium ausübt. Denn dieses Wasser entweicht gleichzeitig mit dem Fluorsilicium aus der heißen Schwefelsäure und vereinigt sich mit ihm an kälteren Stellen des Apparates in der beschriebenen Weise. Für die einwandfreie Analyse ist es demnach erforderlich, das sich bildende Wasser am Entweichen zu verhindern und es zu binden, damit es auf das Fluorsilicium nicht einwirken kann.

Außerdem ist die Schwefelsäure des Handels nicht absolut wasserfrei, d. h. kein reines Monohydrat, und das von anderer Seite verordnete Abrauchen eines Drittels der zu verwendenden Säure unter Zusatz von Schwefelblumen bringt arge Belästigungen mit sich. Auch dieses Wasser verursacht Verluste bei der Bestimmung des Fluors durch Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure und Abscheidung von Kieselsäure.

Um das sich bei der Umsetzung bildende und das in der Schwefelsäure enthaltene Wasser unschädlich zu machen, gebe ich zu dem Gemisch des Fluorids, der Kieselsäure und der Schwefelsäure ein wasserbindendes Mittel. Als solches hat sich völlig entwässertes weißes Kupfersulfat sehr gut bewährt, weshalb ich seinen Zusatz nur empfehlen kann. Im vorliegenden Falle beruht die wasserbindende Kraft des schwefelsauren Kupfers auf der Bildung des Salzes $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das sein Krystallwasser erst bei 240° abgibt.

Ein weiterer Grund dafür, daß viele Fluoranalysen mißlingen, liegt in der Vorschrift, nach der die Schwefelsäure bei der Zersetzung auf 130

bis 140° erhitzt werden soll. Nach meinen Beobachtungen gelingt es bei dieser Temperatur nicht, die Umsetzung zu Ende zu führen und sämtliches Fluorsilicium aus der Schwefelsäure auszutreiben, wovon man sich leicht durch den Geruch überzeugen kann. K. Daniel (Z. anorg. Chem. 38, 257 [1904]) hat beobachtet, daß die Reaktion erst bei Siedetemperatur der Schwefelsäure vollkommen ist, was jedoch wegen des Zerfalles der Schwefelsäure nicht angeht. Um die Schwefelsäure bei möglichst hoher Temperatur auf das Fluorid wirken zu lassen, benutze ich den allen Eisenhüttenchemikern wohlbekannten Kolben nach Sarnstrom. Der Kolben wird mit der abgewogenen Menge des fein gepulverten und zerriebenen trockenen Fluorids, mit den angemessenen Mengen von Kieselsäure und entwässertem Kupfersulfat beschickt, dann mit trockner und kohlensäurefreier Luft angefüllt, schließlich konz. Schwefelsäure durch das seitliche Rohr zugesetzt. Unter Durchleiten von Luft und häufigem Schütteln wird alsdann das Gemisch langsam auf etwa 200° erhitzt und bei dieser Temperatur erhalten, bis der sich auf der Schwefelsäure ansammelnde Schaum zergangen ist, was etwa 2 Stunden dauert. Dann wird die Flamme ausgelöscht und noch 3 Stunden Luft durch den Apparat geleitet. Hinter den Kolben schalte ich nur ein leeres und ein mit völlig neutral reagierendem Chlorcalcium gefülltes Absorptionsrohr ein, ehe das Gas in Wasser geleitet wird. Ein Entweichen von Schwefelsäuredämpfen ist bei dieser Arbeitsweise und diesem Kolben durch die Kühlvorrichtung vollkommen ausgeschlossen.

Ferner ist der Zusatz von Kieselsäure richtig zu bemessen. K. Daniel (a. a. O. S. 299) wies zuerst darauf hin, daß die Entwicklung von Fluorsilicium bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fluoride ganz ausbleiben kann, nämlich wenn ein zu großer Überschuß der leicht angreifbaren Modifikation der Kieselsäure zugemischt worden war. Es bildet sich in diesem Falle ein gegen Schwefelsäure sehr beständiges Siliciumoxyfluorid.

Nun verwende ich zur leichteren und völligen Durchführung der Entwicklung des Fluorsiliciums nicht das von anderen Autoren empfohlene, schwer angreifbare Quarzpulver, sondern auf das feinste zerriebenes, gut ausgeglühtes Feldspatpulver, das die Kieselsäure in der leicht angreifbaren Form enthält. Bei einem großen Überschuß dieses Silicates würde sich das beständige Siliciumoxyfluorid bilden. Man darf daher nur wenig mehr davon zugeben, als das für die Analyse abgewogene Fluorid wiegt. Gute Resultate erhielt ich z. B. bei Flußpat, wenn ich den Kolben mit 0,3—0,4 g Fluorid, 0,5—0,6 g Feldspat, 5 g entwässertem Kupfervitriol und 50 ccm konz. Schwefelsäure beschickte.

Alle anderen Gesichtspunkte für die Fluoranalysen, namentlich die Reinigung und Trocknung der durch den Apparat zu leitenden Luft und das Auffangen des Fluorsiliciums sind in der Literatur vorzüglich beschrieben (u. a. in den Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel, herausgegeben vom Verein deutscher Düngerfabrikanten 1907) und erübrigen jede weitere Ausführung. [A. 73.]